

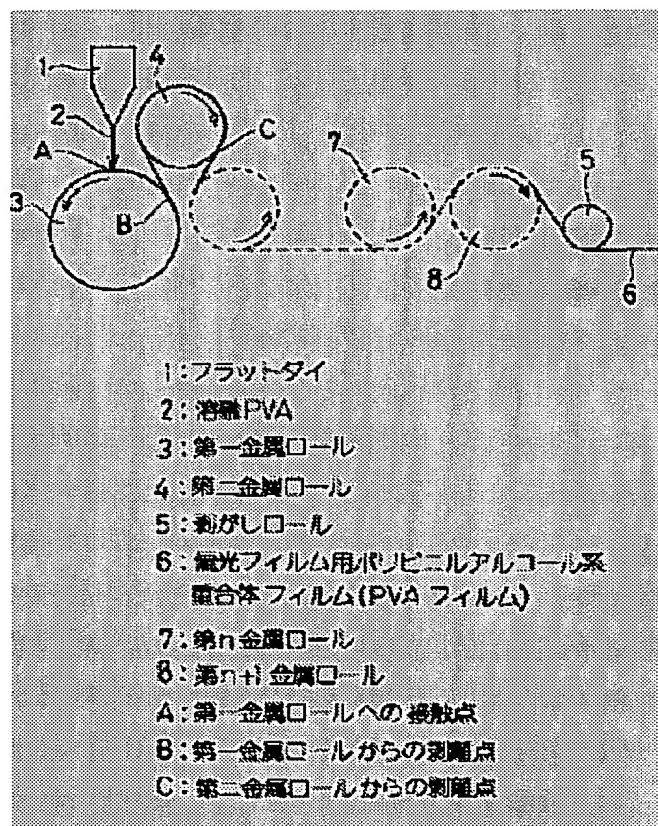
# POLYVINYL ALCOHOL POLYMER FILM, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, AND POLARIZING FILM

**Patent number:** JP2002028939  
**Publication date:** 2002-01-29  
**Inventor:** HARITA SHIGEYUKI; ISOZAKI TAKANORI  
**Applicant:** KURARAY CO LTD  
**Classification:**  
 - international: B29C41/26; B29C41/52; G02B5/30  
 - european:  
**Application number:** JP20000216380 20000717  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP2002028939

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a polyvinyl alcohol polymer film reduced in color irregularity, easily stretched uniformly and useful as a raw material for manufacturing a wide polarizing film capable of corresponding to the size-increase of a liquid crystal display screen.

**SOLUTION:** The polyvinyl alcohol polymer film has a width of 2 m or more and the retardation difference between two points separated by 1 cm in the width direction of the film is set to 5 nm or less and the retardation difference between two points separated by 1 m in the width direction of the film is set to 50 nm or less.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-28939

(P2002-28939A)

(43) 公開日 平成14年1月29日 (2002.1.29)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

B 2 9 C 41/26

B 2 9 C 41/26

2 H 0 4 9

41/52

41/52

4 F 2 0 5

G 0 2 B 5/30

G 0 2 B 5/30

// B 2 9 K 29:00

B 2 9 K 29:00

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願2000-216380(P2000-216380)

(22) 出願日

平成12年7月17日(2000.7.17)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 榎田 滋行

愛媛県西条市朔日市892番地 株式会社ク

ラレ内

(72) 発明者 磯▲ざき▼ 孝徳

愛媛県西条市朔日市892番地 株式会社ク

ラレ内

(74) 代理人 100087941

弁理士 杉本 修司

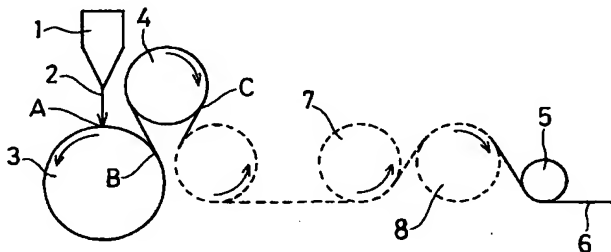
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリビニルアルコール系重合体フィルムとその製造法および偏光フィルム

(57) 【要約】

【課題】 色斑が少なく、均一な延伸が容易で、液晶表示画面の大型化に対応可能な幅広の偏光フィルムの製造原料として有用なポリビニルアルコール系重合体フィルムを得る。

【解決手段】 ポリビニルアルコール系重合体フィルムを、フィルム幅が2m以上であって、幅方向に1cm離れた二点間のレタデーション差が5nm以下で、かつ幅方向に1m離れた二点間のレタデーション差が50nm以下とする。



1:フラットタイ

2:熔融PVA

3:第一金属ロール

4:第二金属ロール

5:剥がしロール

6:偏光フィルム用ポリビニルアルコール系重合体フィルム(PVAフィルム)

7:第n金属ロール

8:第n+1金属ロール

A:第一金属ロールへの接触点

B:第一金属ロールからの剥離点

C:第二金属ロールからの剥離点

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フィルム幅が 2 m 以上であって、幅方向に 1 cm 離れた二点間のレタデーション差が 5 nm 以下で、かつ幅方向に 1 m 離れた二点間のレタデーション差が 50 nm 以下であるポリビニルアルコール系重合体フィルム。

【請求項 2】 偏光フィルム用である請求項 1 記載のポリビニルアルコール系重合体フィルム。

【請求項 3】 請求項 2 記載の偏光フィルム用ポリビニルアルコール系重合体フィルムを用いて作製した偏光フィルム。

【請求項 4】 ポリビニルアルコール系重合体フィルム  
の一方の面を第一金属ロールで、他方の面を第二金属ロ \*

$$10 \leq B \leq 50$$

$$(A-B) \times 0.01 \leq B-C \leq (A-B) \times 1 \quad \dots (1)$$

【請求項 5】 偏光フィルム用ポリビニルアルコール系重合体フィルムの製造法である請求項 4 記載のポリビニルアルコール系重合体フィルムの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、色斑の少ない偏光フィルムの製造原料として有用で、均一な延伸を行いやすいポリビニルアルコール系重合体フィルムとその製造法および偏光フィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】光の透過および遮蔽機能を有する偏光板は、光のスイッチング機能を有する液晶とともに、液晶ディスプレイ (LCD) の基本的な構成要素である。この LCD の適用分野も、開発初期の頃の電卓および腕時計などの小型機器から、近年では、ラップトップパソコン、ワープロ、液晶カラープロジェクター、車載用ナビゲーションシステム、液晶テレビ、パーソナルホンおよび屋内外の計測機器などの広範囲に広がり、従来品以上に色斑が少なく大面積の偏光板が求められている。

【0003】偏光板は、一般にポリビニルアルコール系重合体フィルム (以下、ポリビニルアルコール系重合体を「PVA」、ポリビニルアルコール系重合体フィルムを「PVA フィルム」と略記することがある) を一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してから、ホウ素化合物で固定処理を行った (染色と固定処理が同時の場合もある) 偏光フィルムに、三酢酸セルロース (TAC) フィルムや酢酸・酪酸セルロース (CAB) フィルムなどの保護膜を貼り合わせた構成となっている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、外観的には均一に見える PVA フィルムであっても、これより得られる偏光フィルムには色斑が存在していることがある。この色斑は保護膜などを積層した最終製品 (偏光板) でないと検査しにくい。この最終製品で色斑が発見されると、良品である保護膜などの副資材も不良品として廃棄

\*ロールで乾燥するか、または二個以上の乾燥用金属ロールを有するドラム製膜により、両面を乾燥してポリビニルアルコール系重合体フィルムを製造する際に、ポリビニルアルコール系重合体フィルムを前記第一金属ロールに接触させる時の水分率を A 重量%、前記第一金属ロールから剥離する時のポリビニルアルコール系重合体フィルムの水分率を B 重量%、前記第二金属ロールまたは乾燥用金属ロールから剥離する時のポリビニルアルコール系重合体フィルムの水分率を C 重量%とした時に、下記の (1)、(2) 式を満足することを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリビニルアルコール系重合体フィルムの製造法。

$$\dots (1)$$

$$(A-B) \times 0.01 \leq B-C \leq (A-B) \times 1 \quad \dots (2)$$

されるので、大きなコストロスとなる。

【0005】また、液晶表示画面の大型化に伴い大面積の偏光フィルムを得るには、幅広の PVA フィルムを確保する必要がある。しかし、従来の PVA フィルムでは均一な延伸をしにくいことが多く、大面積の偏光フィルムが得られにくい。

【0006】そこで、本発明の目的は、色斑が少なく、均一な延伸が容易で、液晶表示画面の大型化に対応可能な幅広の偏光フィルムの製造原料として有用な PVA フィルムを得られるようにする点にある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため、本発明にかかる PVA フィルムは、フィルム幅が 2 m 以上であって、幅方向に 1 cm 離れた二点間のレタデーション差が 5 nm 以下で、かつ幅方向に 1 m 離れた二点間のレタデーション差が 50 nm 以下としている。ここで、レタデーションとは、偏光フィルム用 PVA フィルムの複屈折率×膜厚で示される。この複屈折率は、延伸処理等で付与された前記フィルムの分子配向の度合いによって決まる。

【0008】本発明によれば、色斑が少なく、均一な延伸が容易で、幅広の良品が高い収率で得られ、液晶表示画面の大型化に対応可能となる。

【0009】本発明にかかる製造法は、PVA フィルムの一方の面を第一金属ロールで、他方の面を第二金属ロールで乾燥するか、または二個以上の乾燥用金属ロールで乾燥するドラム製膜により、両面を乾燥して PVA フィルムを製造する際に、PVA フィルムを第一金属ロールに接触させる時の水分率を A 重量%、第一金属ロールから剥離する時の PVA フィルムの水分率を B 重量%、第二金属ロールまたは乾燥用金属ロールから剥離する時の PVA フィルムの水分率を C 重量%とした時に、 $10 \leq B \leq 50$ 、 $(A-B) \times 0.01 \leq B-C \leq (A-B) \times 1$  の式を満足するものである。

【0010】本発明によれば、目的とする偏光フィルム

の製造原料として有用なPVAフィルムが確実に得られる。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施形態を図面に基づいて説明する。図1は、本発明の偏光フィルム用PVAフィルムの製造例として、含水PVA（有機溶剤などを含んでいても良い）を熔融して押し出す溶融押出方式を採用したドラム型製膜機を示している。この製膜機は、例えばフラットダイ1から定量の溶融PVA2を、回転するキャスト用の第一金属ロール3上に押し出し、この円周面を通過させてPVAフィルム6の一方の面（第1乾燥面）を乾燥する。この後、第二金属ロール4の円周面を通過させてPVAフィルム6の第1乾燥面と反対側の面（第2乾燥面）を乾燥し、最終的に剥がしロール5により剥がして偏光フィルム用PVAフィルム6とする。このPVAフィルム6は、図示しない調湿機および検査機などを通過してワインダに巻き取られる。この時、第一金属ロール3と第二金属ロール4でPVAフィルム6の表裏面を交互に乾燥することが重要である。これにより、得られるPVAフィルム6のカール角度が小さくなり、均一な延伸が可能となる。第一金属ロール3と第二金属ロール4でPVAフィルム6の同一面を乾燥した場合には、均一な延伸を行うことが難しくなる。

【0012】以上の製膜機において、本発明では、前記第一金属ロール3に接触させる時の位置（接触点）Aでの溶融PVA2の水分率をA重量%、また第一金属ロール3から剥離する時の位置（剥離点）BでのPVAフィルム6の水分率をB重量%、そして第二金属ロール4から剥離する時の位置（剥離点）CでのPVAフィルム6の水分率をC重量%とする。このとき、同図のように、第n、第n+1金属ロール7、8の複数個を配置し、二段以上の多段にわたってPVAフィルム6の表裏面を交互に乾燥することが好ましい。このようにすれば、PVAフィルム6の表裏両面がともに均一に乾燥されて、カールや色斑が発生することなく、均一な延伸が容易となり、良好な偏光フィルム用PVAフィルム6が得られる。乾燥のための金属ロールの数は、合計で5本〜30本が好ましい。単一の金属ロールのみで乾燥した場合や、PVAフィルム6の一方の面のみを乾燥した場合には、均一な延伸が困難で、良好な偏光フィルムを得ることが難しい。

【0013】第一金属ロール3に接触点Aにおける溶融PVAの水分率のA重量%は、40重量%〜90重量%が好適であり、特に45重量%〜85重量%が最も好適である。水分率が、90重量%を超える場合は、得られる偏光フィルムに色斑が発生しやすく、40重量%未満の場合には、均一な厚みのPVAフィルムを得ることが難しくなる傾向がある。

【0014】第一金属ロール3からの剥離点Bにおける

PVAフィルム6の水分率のB重量%は、10重量%〜50重量%にすることが重要で、特に20重量%〜45重量%が好ましい。水分率が、50重量%を超える場合は、偏光フィルムとした時に色斑が発生しやすい。また、10重量%未満の場合は、均一な延伸を行うことが難しい。

【0015】また、第二金属ロール4を通過する時のPVAフィルム6の水分率の減少量（B-C）は、第一金属ロール3を通過する時のPVAフィルム6の水分率の減少量（A-B）の0.01倍〜1倍であることが重要であり、特に0.1倍〜0.6倍が最も好ましい。減少量の比率が0.01倍未満では均一な延伸が困難で、1倍を超える場合には得られる偏光フィルムに色斑が発生しやすい。

【0016】本発明において、PVAフィルム6の水分率（重量%）は、剥離点Bと剥離点Cに関しては、ファイバー式赤外水分計（IM-3SCV MODEL-1900（L）、株式会社フジワーク製）を用いて測定した。また、接触点Aは仕込み原料組成とした。

【0017】本発明において、第一金属ロール3の直径は2m〜8mであることが望ましく、特に2.5m〜6mである。第一金属ロール3の直径が2m未満では得られる偏光フィルムに色斑が発生しやすく、8mを超える金属ロールは工業的に得ることが難しい。

【0018】第二金属ロール4の直径は第一金属ロール3の直径の0.02倍〜1.0倍であることが好ましく、特に0.15倍〜0.7倍が最も好ましい。第二金属ロール4の直径が第一金属ロール3の直径の0.02倍未満でも1.0倍を超えても均一な延伸が困難となり、得られる偏光フィルムの幅収率が悪化し、色斑も発生しやすくなる場合がある。

【0019】前記乾燥のための各金属ロールは、スチーム・熱媒・温水・電気ヒーターなどにより加熱する。また、温風や冷風などをPVAフィルムに吹き付けたり、PVAフィルム周囲の空気や蒸気などを吸引するなどの手段を、補助的に用いても良い。また、以上の実施形態では複数のロールを用いたが、第二金属ロール4以降の乾燥の最終段階では、テンター方式やフリー方式などのフローティングドライヤーなどの金属ロール以外の乾燥方法を用いることも可能である。

【0020】当該金属ロールは、ニッケル、クロム、酸化クロム、亜鉛、錫などをメッキしてあることが好ましい。また、金属ロールの金属表面またはメッキ表面の平滑性は、3S以下が好ましく、特に0.5S以下が最も好ましい。平滑性が3Sを超える場合には、得られるPVAフィルムの厚さを均一にすることが困難であり、さらにフィルム表面の平滑性が悪化し、レタデーション差が大きくなる傾向がある。

【0021】本発明のPVAフィルムのフィルム幅は2m以上であり、2.5m以上であることが好ましく、特

に3m以上であることが最も好ましい。フィルム幅が2m未満の場合には、フィルム中央部付近まで一軸延伸時のネックイン（幅方向の収縮）の影響を受けやすく、幅広く光学性能が均一な偏光フィルムが得ることが難しい。

【0022】フィルム幅が2mより広く、しかも、長さ方向に継ぎ目のない金属ベルトは、工業的に生産されていない。長さ方向に継ぎ目がある金属ベルトでPVAフィルムを製膜した場合、長さ方向の金属ベルトの継ぎ目部分に相当する部分が偏光斑となり、偏光斑の小さな偏光フィルムが得られない。また、金属ベルトを用いて乾燥した場合、水中に浸漬させた時のカールが大きくなりやすく、均一な延伸が難しい。

【0023】また、PVAフィルム6は、幅方向に1cm離れた二点間のレタデーション差が5nm以下であることが重要であり、好ましくは4nm以下、特に3nm以下が最も好ましい。レタデーション差が、5nmを超える場合には、得られる偏光フィルムに色斑が発生しやすい。さらに、幅方向に1m離れた二点間のレタデーション差が50nm以下であることが重要であり、好ましくは45nm以下、特に30nm以下が最も好ましい。レタデーション差が、50nmを超える場合には、やはり、得られる偏光フィルムに色斑が発生しやすい。

【0024】PVAフィルム6の厚みは、好ましくは5 $\mu$ m～150 $\mu$ mであり、最も好ましくは35 $\mu$ m～80 $\mu$ mである。

【0025】前記PVAは、例えば、ビニルエステルを重合して得られたポリビニルエステルをけん化することにより製造される。また該PVAを不飽和カルボン酸またはその誘導体、不飽和スルホン酸またはその誘導体、炭素数2～30の $\alpha$ -オレフィンなどを15モル%未満の割合でグラフト共重合した変性PVAや、ビニルエステルと不飽和カルボン酸またはその誘導体、不飽和スルホン酸またはその誘導体、炭素数2～30の $\alpha$ -オレフィンなどを15モル%未満の割合で共重合した変性ポリビニルエステルをけん化することにより製造される変性PVAや、未変性または変性PVAをホルマリン、ブチルアルデヒド、ペンツアルデヒドなどのアルデヒド類で水酸基の一部を架橋したいわゆるポリビニルアセタール樹脂などを挙げることができる。

【0026】前記のビニルエステルとしては、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニルなどが例示される。

【0027】一方、変性PVAに使用されるモノマーは、主として変性を目的に共重合させるもので、本発明の趣旨を損なわない範囲で使用される。このようなモノマーとして、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンなどのオレフィン類；アクリル酸およ

びその塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸およびその塩；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸i-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシルなどのメタクリル酸エステル類；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩、N-メチロールアクリルアミドおよびその誘導体などのアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩、N-メチロールメタクリルアミドおよびその誘導体などのメタクリルアミド誘導体；N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニルアミド類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、i-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアシルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル類；酢酸アリル、塩化アリルなどのアリル化合物；マレイン酸およびその塩またはそのエステル；イタコン酸およびその塩またはそのエステル；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニルなどを挙げることができる。

【0028】変性PVAを用いる場合は、変性量は15モル%以下が好ましく、5モル%以下がより好ましい。またモノマーとしては、 $\alpha$ -オレフィンが好ましく、特にエチレンが好ましい。

【0029】PVAのけん化度は、偏光性能と耐久性の点から95モル%以上が好ましく、特に99.5モル%以上が最も好ましい。

【0030】前記けん化度とは、けん化によりビニルアルコール単位に変換され得る単位の中で、実際にビニルアルコール単位にけん化されている単位の割合を示したものである。なお、PVAのけん化度は、JIS記載の方法により測定を行った。

【0031】PVAの重合度は、偏光性能と耐久性の点

から 1000 以上が好ましく、特に 2500 以上が最も好ましい。PVA 重合度の上限は 8000 以下が好ましく、6000 以下がより好ましい。

【0032】前記 PVA の重合度は、JIS K 6726 に準じて測定される。すなわち PVA を再けん化し、精製した後、30℃ の水中で測定した極限粘度から求められる。

【0033】以上の PVA を使用して PVA フィルムを製造する方法として、図 1 の実施形態で示した溶融押出方式による製膜法の他に、例えば PVA を溶剤に溶解した PVA 溶液を使用して、流延製膜法、湿式製膜法（貧溶媒中への吐出）、ゲル製膜法（PVA 水溶液を一旦冷却ゲル化した後、溶媒を抽出除去し、PVA フィルムを得る方法）、およびこれらの組み合わせによる方法などを採用することができる。これらのなかでも流延製膜法および溶融押出製膜法が、良好な偏光フィルムが得られることから好ましい。

【0034】PVA フィルムを製造する際に使用される PVA を溶解する溶剤としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、エチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロールプロパン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、グリセリン、水などを挙げることができる。これらのうち 1 種または 2 種以上を使用することができる。これらのなかでも、ジメチルスルホキシド、水、またはグリセリンと水の混合溶媒が好適に使用される。

【0035】PVA 溶液または含水 PVA には、必要に応じて可塑剤、界面活性剤、二色性染料などを含有させても良い。

【0036】PVA フィルムを製造する際に可塑剤として、多価アルコールを添加することが好ましい。多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジグリセリン、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロールプロパンなどを挙げることができる。これらのうち 1 種または 2 種以上を使用することができる。これらのなかでも延伸性向上効果から、ジグリセリンやエチレングリコールやグリセリンが好適に使用される。

【0037】多価アルコールの添加量としては PVA 100 重量部に対し 1 重量部～30 重量部が好ましく、特に 5 重量部～20 重量部が最も好ましい。1 重量部未満では、染色性や延伸性が低下する場合があります、30 重量部を超えると、PVA フィルムが柔軟になりすぎて、取り扱い性が低下する場合があります。

【0038】PVA フィルムを製造する際には、界面活性剤を添加することが好ましい。界面活性剤の種類とし

ては特に限定はないが、アニオン性またはノニオン性の界面活性剤が好ましい。アニオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリン酸カリウムなどのカルボン酸型、オクチルサルフェートなどの硫酸エステル型、ドデシルベンゼンスルホネートなどのスルホン酸型のアニオン性界面活性剤が好適である。ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのアルキルエーテル型、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルなどのアルキルフェニルエーテル型、ポリオキシエチレンラウレートなどのアルキルエステル型、ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテルなどのアルキルアミン型、ポリオキシエチレンラウリン酸アミドなどのアルキルアミド型、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテルなどのポリプロピレングリコールエーテル型、オレイン酸ジエタノールアミドなどのアルカノールアミド型、ポリオキシアルキレンアシルフェニルエーテルなどのアリルフェニルエーテル型などのノニオン性界面活性剤が好適である。これらの界面活性剤の 1 種または 2 種以上の組み合わせで使用することができる。

【0039】界面活性剤の添加量としては、PVA 100 重量部に対して 0.01 重量部～1 重量部が好ましく、0.05 重量部～0.3 重量部が最も好ましい。0.01 重量部未満では延伸性向上や染色性向上の効果が現れにくく、1 重量部を超えると、PVA フィルム表面に溶出し、ブロッキングの原因になり取り扱い性が低下する場合があります。

【0040】また、本発明の PVA フィルム 6 から、偏光フィルムを製造するには、例えば PVA フィルム 6 を染色、一軸延伸、固定処理、乾燥処理、さらに必要に応じて熱処理を行えば良く、染色、一軸延伸、固定処理の操作順に特に制限はない。また、各操作を二回またはそれ以上行っても良い。

【0041】染色は、一軸延伸前、一軸延伸時、一軸延伸後のいずれでも可能である。染色に用いる染料としては、ヨウ素-ヨウ化カリウム；ダイレクトブラック 17、19、154；ダイレクトブラウン 44、106、195、210、223；ダイレクトレッド 2、23、28、31、37、39、79、81、240、242、247；ダイレクトブルー 1、15、22、78、90、98、151、168、202、236、249、270；ダイレクトバイオレット 9、12、51、98；ダイレクトグリーン 1、85；ダイレクトイエロー 8、12、44、86、87；ダイレクトオレンジ 26、39、106、107 などの二色性染料などが、1 種または 2 種以上の混合物で使用できる。通常、染色は、PVA フィルムを上記染料を含有する溶液中に浸漬させることにより行うことが一般的であるが、PVA フィルムに塗工したり、PVA フィルムに混ぜて製膜するなど、その処理条件や処理方法は特に制限

されるものではない。

【0042】一軸延伸は、湿式延伸法または乾熱延伸法が使用でき、温水中（前記染料を含有する溶液中や後記固定処理浴中でも良い）または吸水後のPVAフィルムを用いて空気中で行うことができる。延伸温度は特に限定されないが、PVAフィルムを温水中で延伸（湿式延伸）する場合は30℃～90℃が、また乾熱延伸する場合は50℃～180℃が好適である。また一軸延伸の延伸倍率（多段の一軸延伸の場合には合計の延伸倍率）は、偏光性能の点から4倍以上が好ましく、特に5倍以上が最も好ましい。延伸倍率の上限は特に制限はないが、8倍以下であると均一な延伸が得られやすいので好ましい。延伸後のフィルムの厚みは、3μm～75μmが好ましく、5μm～50μmがより好ましい。

【0043】延伸フィルムへの上記染料の吸着を強固にすることを目的に、固定処理を行うことが多い。固定処理に使用する処理浴には、通常、ホウ酸および／またはホウ素化合物が添加される。また、必要に応じて処理浴中にヨウ素化合物を添加しても良い。

【0044】前記延伸フィルムの乾燥処理（熱処理）は30℃～150℃で行うのが好ましく、50℃～150℃で行うのがより好ましい。

【0045】以上のようにして得られた偏光フィルムは、通常、その両面または片面に、光学的に透明で、かつ機械的強度を有した保護膜を貼り合わせて偏光板として使用される。保護膜としては、三酢酸セルロース（TAC）フィルム、酢酸・酪酸セルロース（CAB）フィルム、アクリル系フィルム、ポリエステル系フィルムなどが使用される。また、貼り合わせのための接着剤としては、PVA系の接着剤やウレタン系の接着剤などを挙げることができるが、PVA系の接着剤が好適である。

#### 【0046】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、実施例中の二色性比は以下の方法により評価した。

【0047】レタデーション差：自動複屈折計（KOBRA21SDH、王子計測機器株式会社製）を用いて、PVAフィルムの任意の点のレタデーションを測定した。別途幅方向に1cm離れた位置のレタデーションを測定して、両測定値の差を求めた。また、前記計器で、フィルムの中央部と幅方向に両側に1m離れた位置のレタデーションを測定して、両測定値の差を求めた。

【0048】二色性比：得られた偏光フィルムの偏光性能を評価する指標として二色性比を使用した。この二色性比は、日本電子機械工業会規格（EIAJ）LD-201-1983に準拠し、分光光度計を用いて、C光源、2度視野にて測定・計算して得た透過率Ts（%）と偏光度P（%）を使用して下記の式から求めた。

二色性比＝ $\log(Ts/100 - Ts/100 \times P/$

$100) / \log(Ts/100 + Ts/100 \times P/100)$

#### 【0049】実施例1

けん化度99.9モル%、重合度1750のPVA100重量部に対し、グリセリン10重量部を含有する、PVA濃度が15重量%の水溶液を、直径3.4m、表面の平滑性が0.3Sの第一金属ロールに流延製膜した。PVAフィルムの水分率が40重量%で剥離し、次いでPVAフィルムの非ロール面を直径1mの第二金属ロールで乾燥させ、PVAフィルムの水分率が30重量%

（この場合、 $0.435 \leq (40 - 30) \leq 43.5$ で前記（1）、（2）式の範囲内）で剥離し、その後にPVAフィルムの両面を交互に7個の金属ロールで乾燥し、厚さ75μm、幅2.7mの偏光フィルム用PVAフィルムを得た。当該フィルムの1cm離れた二点間のレタデーション差は2nm、1m離れた二点間のレタデーション差は25nmであった。

【0050】前記PVAフィルムを予備膨潤、染色、一軸延伸、固定処理、乾燥、熱処理の順に処理して偏光フィルムを作成した。すなわち、前記PVAフィルムを30℃の水中に5分間浸漬させて予備膨潤し、ヨウ素濃度0.4g/リットル、ヨウ化カリウム濃度40g/リットルの35℃の水溶液中に3分間浸漬させた。続いて、ホウ酸濃度4%の40℃の水溶液中で5.5倍に一軸延伸を行い、ヨウ化カリウム濃度40g/リットル、ホウ酸濃度40g/リットル、塩化亜鉛濃度10g/リットルの30℃の水溶液中に5分間浸漬させて固定処理を行った。この後延伸フィルムを取り出し、定長下、40℃で熱風乾燥し、さらに100℃で5分間熱処理を行った。

【0051】得られた偏光フィルムの厚みは22μmであり、色斑も無く良品であった。また、透過度は43.3%、偏光度は98.8%であり、二色性比は35.1であった。

#### 【0052】実施例2

けん化度99.9モル%、重合度4000のPVA100重量部に、グリセリン10重量部および水120重量部を、押出機中で熔融混練し、直径3.4m、表面の平滑性が0.3Sの第一金属ロールに吐出させ、PVAフィルムの水分率が27重量%で剥離した。次いでPVAフィルムの非ロール面を直径2mの第二金属ロールで乾燥させ、PVAフィルムの水分率が18重量%（この場合、 $0.25 \leq (27 - 18) \leq 25$ で前記（1）、

（2）式の範囲内）で剥離し、その後もPVAフィルムの両面を交互に6個の金属ロールで乾燥し、厚さ75μm、幅3.2mの偏光フィルム用PVAフィルムを得た。当該フィルムの1cm離れた二点間のレタデーション差は1nm、1m離れた二点間のレタデーション差は20nmであった。

【0053】前記PVAフィルムを予備膨潤、染色、一



軸延伸、固定処理、乾燥、熱処理の順に処理して偏光フィルムを作成した。すなわち、PVAフィルムを30℃の水中に5分間浸漬させて予備膨潤し、ヨウ素濃度0.4g/リットル、ヨウ化カリウム濃度40g/リットルの35℃の水溶液中に3分間浸漬させた。続いて、ホウ酸濃度4%の40℃の水溶液中で5.6倍に一軸延伸を行い、ヨウ化カリウム濃度40g/リットル、ホウ酸濃度40g/リットル、塩化亜鉛濃度10g/リットルの30℃の水溶液中に5分間浸漬させて固定処理を行った。その後延伸フィルムを取り出し、定長下、40℃で熱風乾燥し、さらに100℃で5分間熱処理を行った。

【0054】得られた偏光フィルムの厚みは22μmであり、色斑も無く良品であった。また、透過度は42.7%、偏光度は99.8%であり、二色性比は44.5であった。

#### 【0055】比較例1

けん化度99.9モル%、重合度1750、PVA100重量部に対し、グリセリン10重量部を含有する、PVA濃度が15重量%の水溶液を、直径3.4m、表面の平滑性が0.3Sの第一金属ロールに流延製膜し、PVAフィルムの水分率が35重量%で剥離した。次いでPVAフィルムの同じ面を直径1mの第二金属ロールで乾燥し、PVAフィルムの水分率が5重量%（この場合、 $0.485 \leq (35-5) \leq 48.5$ で前記

(1)、(2)式の範囲内）で剥離し、厚さ75μm、幅2.7mのPVAフィルムを得た。1cm離れた二点間のレタデーション差は6nmであった。当該PVAフィルムを実施例1と同様に処理を行ったが、均一な延伸が困難であり、色斑が大きく、良好な偏光フィルムは得ることはできなかった。

#### 【0056】比較例2

比較例1において、第一金属ロールからの剥離時のPVAフィルムの水分率を5.3重量%、第二金属ロールからの剥離時のPVAフィルムの水分率を5重量%（この場合、 $0.782 \leq (5.3-5) \leq 78.2$ で前記

(1)、(2)式の範囲外）とした以外は、比較例1と同様に処理を行い、厚さ75μm、幅2.7mのPVAフィルムを得た。1cm離れた二点間のレタデーション差は7nmであった。該PVAフィルムを実施例1と同様に処理を行ったが、均一な延伸が困難であり、色斑が大きく、良好な偏光フィルムは得ることはできなかった。

#### 【0057】比較例3

実施例1において、第一金属ロールからの剥離時のPVAフィルムの水分率を50重量%、第二金属ロールからの剥離時のPVAフィルムの水分率を40重量%（この場合、 $0.335 \leq (50-40) \leq 33.5$ で前記

(1)、(2)式の範囲内）とした以外は、実施例1と同様に処理を行い、厚さ75μm、幅2.7mのPVAフィルムを得た。当該PVAフィルムの1cm離れた二

点間のレタデーション差は10nmであった。該PVAフィルムを実施例1と同様に処理を行ったが、色斑が激しく、良好な偏光フィルムは得ることはできなかった。

#### 【0058】比較例4

実施例2において、第一金属ロールからの剥離時のPVAフィルムの水分率を38重量%、第二金属ロールからの剥離時のPVAフィルムの水分率を20重量%（この場合、 $0.14 \leq (38-20) \leq 14$ で前記(2)式の範囲外）とした以外は、実施例2と同様に処理を行い、厚さ75μm、幅3.2mのPVAフィルムを得た。当該PVAフィルムの1cm離れた二点間のレタデーション差は6nmであり、該PVAフィルムを実施例2と同様に処理を行ったが、色斑が激しく、良好な偏光フィルムは得ることはできなかった。

#### 【0059】比較例5

実施例2において、長さ方向の中央部に継ぎ目がある乾燥長90mの金属ベルトに吐出させ、PVAフィルムの水分率が0.5重量%で剥離して、厚さ75μm、幅2.7mのPVAフィルムを得た以外は、実施例2と同様に処理を行った。当該PVAフィルムの1cm離れた二点間のレタデーション差は3nmであった。該PVAフィルムを実施例2と同様に処理を行った。延伸時、PVAフィルムがカールして均一な延伸が困難であった。また、得られた偏光フィルムをクロスニコル状態の偏光板の間に45°に挿入して透過光を目視観察すると、金属ベルトの流れ方向の継ぎ目部分が偏光斑となった。

#### 【0060】比較例6

実施例2において、フィルム幅を1.5mに変更した以外は実施例2と同様に処理を行った。得られたPVAフィルムの1cm離れた二点間のレタデーション差は1nmであった。実施例2と同様に処理を行い、得られた偏光フィルムの厚みは22μmであった。また、透過度は42.6%、偏光度は99.7%であり、二色性比は41.2であった。クロスニコル状態の偏光板の間に当該偏光フィルムを45°に挿入して透過光を目視観察すると、大きな光学斑が観測された。

#### 【0061】比較例7

実施例2において、フィルム幅を1.5mにしたことと、第一金属ロール表面の平滑性を4Sに変更した以外は実施例2と同様に処理を行い、厚さ75μmのPVAフィルムを得た。当該フィルムの1cm離れた二点間のレタデーション差は6nmであり、該PVAフィルムを比較例6と同様に処理を行った。得られた偏光フィルムの厚みは23μmで、透過度は42.7%、偏光度は99.7%であり、二色性比は41.8であった。クロスニコル状態の偏光板の間に当該偏光フィルムを45°に挿入して透過光を目視観察すると、大きな光学斑が観測された。

#### 【0062】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、均一な



延伸が容易な偏光フィルム用PVAフィルムが得られる。このPVAフィルムを用いて、色斑が少なく幅広の大型液晶表示画面用として最適な偏光フィルムを得ることができる。

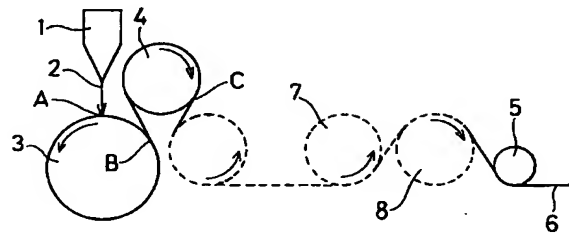
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の偏光フィルム用ポリビニルアルコール系重合体フィルムを製造するときの一実施形態を示すドラム型製膜機の概略構成図である。

【符号の説明】

1…フラットダイ、2…熔融PVA、3…第一金属ロール、4…第二金属ロール、5…剥がしロール、6…偏光フィルム用ポリビニルアルコール系重合体フィルム（PVAフィルム）、7…第n金属ロール、8…第n+1金属ロール、A…第一金属ロールへの接触点、B…第一金属ロールからの剥離点、C…第二金属ロールからの剥離点。

【図1】



- 1: フラットダイ
- 2: 熔融PVA
- 3: 第一金属ロール
- 4: 第二金属ロール
- 5: 剥がしロール
- 6: 偏光フィルム用ポリビニルアルコール系重合体フィルム(PVA フィルム)
- 7: 第n金属ロール
- 8: 第n+1 金属ロール
- A: 第一金属ロールへの接触点
- B: 第一金属ロールからの剥離点
- C: 第二金属ロールからの剥離点

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA27 BB43 BC03 BC09  
BC22  
4F205 AA19 AC05 AG01 AH73 AR20  
GA07 GB02 GC02 GF24 GN22  
GN24 GW21 GW31